

JP 99/02273 1.06.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 JUL 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年10月28日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第306233号

出願人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

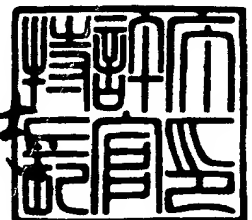
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山佐平



出証番号 出証特平11-3046412

特平 1 0 - 3 0 6 2 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3623

【提出日】 平成10年10月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 20/18

【発明の名称】 重合体

【請求項の数】 34

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 8 0 鐘淵化学工業
株式会社総合研究所神戸研究所

 【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

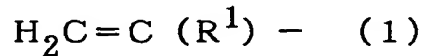
【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体

【特許請求の範囲】

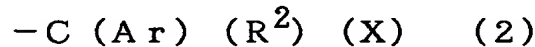
【請求項 1】 一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体 (I) を原子移動ラジカル重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体。

【請求項 2】 末端のアルケニル基が、一般式 1 で表されることを特徴とする請求項 1 記載の重合体。



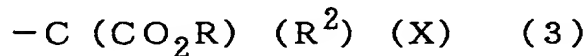
(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である)

【請求項 3】 重合体 (I) の原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基が、一般式 2 で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の重合体。



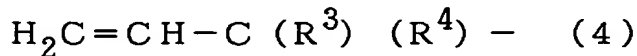
(式中、 Ar は置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、 X は塩素、臭素、ヨウ素である)

【請求項 4】 重合体 (I) の原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基が、一般式 3 で表される基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマルチブロック共重合体。



(式中、 Ar は置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいはメチル基、 R は炭素数 1 ~ 20 の有機基、 X は塩素、臭素、ヨウ素である) 【

請求項 5】 末端のアルケニル基が、一般式 4 で示される基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。



(式中、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

【請求項 6】 一般式 1 において R^1 が水素であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 7】 一般式 2 において R^2 が水素であることを特徴とする請求項 3 ~

6のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 8】重合体 (I) が、ビニル系重合体である請求項 1～7のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 9】重合体 (I) が、ポリオレフィン系重合体である請求項 1～7のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 10】重合体 (I) が、炭化水素系重合体である請求項 1～7のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 11】重合体 (I) が、ポリエステル系重合体である請求項 1～7のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 12】重合体 (I) が、ポリエーテル系重合体である請求項 1～7のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 13】重合体 (I) が、ポリシロキサン系重合体である請求項 1～7のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 14】重合体 (I) のガラス転移点が 25℃以上であり、重合体 (I) が添加される原子移動ラジカル重合により新たに重合される重合体鎖のガラス転移点が 25℃以下であるか、あるいは、重合体 (I) のガラス転移点が 25℃以下であり、重合体 (I) が添加される原子移動ラジカル重合により新たに重合される重合体鎖のガラス転移点が 25℃以上であることを特徴とする請求項 1～13のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 15】重合体 (I) の重合体の数平均分子量が、500～100000である請求項 1～14のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 16】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体 (I) の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が 1.8未満である請求項 1～15のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 17】重合体 (I) が、制御ラジカル重合により製造されたことを特徴とする請求項 1～16のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 18】重合体 (I) が、原子移動ラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項 17記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 19】原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 18 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 20】原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅錯体であることを特徴とする請求項 19 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 21】重合体 (I) が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項 17 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 22】重合体 (I) が、アルケニル基を有する開始剤を用いて製造されたことを特徴とする請求項 18～20 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 23】重合体 (I) が、アリルハロゲン化物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項 22 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 24】重合体 (I) が、官能基含有開始剤から重合を開始し、その後に重合体末端に導入されたその官能基を一般式 1 で示される官能基に変換されて製造されたことを特徴とする請求項 18～20 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 25】官能基が水酸基であることを特徴とする請求項 24 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 26】一般式 1 で表される基とイソシアネート基を併せ持つ化合物により水酸基を変換することを特徴とする請求項 25 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 27】重合体 (I) を添加する原子移動ラジカル重合により新たに重合される重合体鎖のガラス転移点が 25℃以下であることを特徴とする請求項 1～26 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 28】重合体 (I) を、(メタ)アクリル系モノマーの原子移動ラジカル重合系に添加することを特徴とする請求項 1～27 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 29】重合体 (I) を添加する原子移動ラジカル重合が 2 官能以上の開

始剤から開始することを特徴とする請求項 1～28 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 30】重合体 (I) を原子移動ラジカル重合の開始剤として用いることを特徴とする請求項 1～29 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 31】重合体 (I) を原子移動ラジカル重合の重合途中で添加することを特徴とする請求項 1～29 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 32】重合体 (I) を原子移動ラジカル重合の重合終了後に添加し、その時点あるいはその後にラジカル重合性のモノマーを添加することを特徴とする請求項 1～29 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 33】請求項 1～32 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体を主成分とする熱可塑性エラストマー。

【請求項 34】請求項 1～32 のいずれか一項に記載のマルチブロック共重合体を主成分とする耐衝撃性改良材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は様々な重合体とビニル系重合体から構成されるマルチブロック共重合体を製造する方法、その重合体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

異なる種類の重合体ブロックが結合したブロック共重合体は、一般に異なるモノマーを連続して重合することにより製造される。これまでに様々な重合方法が開発され、それらを利用したブロック共重合体の製造の試みが行われている。しかし、ラジカル重合を利用した場合は、成長種であるラジカルが不安定なため、重合の制御は困難であった。近年、ラジカル重合の成長ラジカルのカップリング反応を抑えた、いわゆるリビングラジカル重合の例が報告された。

【0003】

その例としては、コバルトポルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用

いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0004】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きい。

【0005】

これらのリビングラジカル重合の特徴を利用すれば、あるモノマーの重合終了後に別のモノマーを添加することにより、これまで合成が困難であったビニル系重合体のブロック共重合体を得ることができる。これまでに、いくつかの試みがなされてきた(例えば、WO9630421やWO9718247参照)。

【0006】

ブロック共重合体の中で、多くの重合体ブロックが結合したマルチブロック共重合体は、熱可塑性エラストマー等のブロック共重合体の性質を持ちながら、ABA型等のブロック共重合体よりも分子量が高く、高強度や安定性等が期待される。しかし、このようなマルチブロック共重合体を製造することはリビングラジカル重合法をもってしても容易ではなく、これまでほとんど報告されたことはな

かった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、容易に製造する方法により製造される様々な重合体とビニル系重合体とのマルチブロック共重合体を提供することを課題とする。

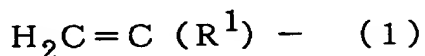
【0008】

【課題を解決するための手段】

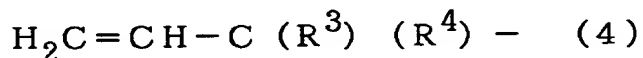
本発明は、一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体 (I) を原子移動ラジカル重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体に関する。

【0009】

末端のアルケニル基としては、好ましくは一般式 1 で表される基であり、更に好ましくは一般式 4 で表わされる基である。



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1～20 の炭化水素基である)

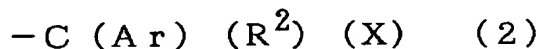


(式中、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

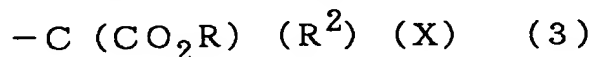
一般式 1 において R^1 が水素であることが好ましい。

【0010】

重合体 (I) の原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基は、一般式 2 で表される基、あるいは、一般式 3 で表わされる基であることが好ましい。



(式中、 Ar は置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいは炭素数 1～20 の炭化水素基、 X は塩素、臭素、ヨウ素である)



(式中、 Ar は置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいはメチル基、 R は炭素数 1～20 の有機基、 X は塩素、臭素、ヨウ素である)

一般式 2 あるいは 3 で表わされる基としては、原子移動ラジカル重合によりスチレン系モノマーやアクリル系モノマーを重合するときの、生長末端由来のものであることが好ましい。

【0011】

発明者らは、これまでに原子移動ラジカル重合の生長末端は、重合性の低いアルケニル基にも付加することを見出した。本発明はこれを利用している。すなわち、一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体 (I) を原子移動ラジカル重合系に添加すると、この開始剤基となる基から重合を開始し、重合体 (I) と新たに重合される重合体ブロックとのブロック重合体になる。さらに、このブロック重合体の生長末端、あるいは、この重合体 (I) 以外の開始剤も併用している場合はそれから開始した重合体の生長末端が、重合体 (I) の末端のアルケニル基に付加し、マルチブロック共重合体となる。

【0012】

一般式 2 において R^2 が水素であることが好ましい。

【0013】

重合体 (I) の主鎖については特に限定されないが、ポリエステル系重合体、ポリエーテル系重合体、ビニル系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリシロキサン系重合体、ポリオレフィン系重合体、炭化水素系重合体が好ましい。

【0014】

この重合体 (I) は、好適には制御ラジカル重合、更に好ましくは、リビングラジカル重合、特に好ましくは原子移動ラジカル重合により重合され、末端基は、その開始剤由来のものであったり、あるいは官能基変換等により導入される。また、この重合体 (I) は分子量分布が狭いなどの特徴も持つ。

【0015】

また、本発明のマルチブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性改良材として利用される。

【0016】

【発明の実施の形態】

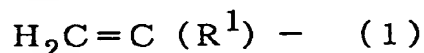
本発明は、一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体 (I) を原子移動ラジカル重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体に関する。

<<重合体 (I)>>

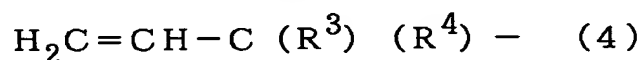
まず、以下に重合体 (I) について説明する。

<重合体 (I) の末端>

この重合体 (I) のアルケニル基は、原子移動ラジカル重合の生長末端が付加し、原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基は、原子移動ラジカル重合の開始剤となり、この結果として、マルチブロック共重合体が製造される。よって、重合体 (I) のアルケニル基は、原子移動ラジカル重合の生長末端が付加するが重合はしにくい末端が好ましく、一般式 1 で示される基が好ましく、さらには、一般式 4 で表わされる基が好ましい。

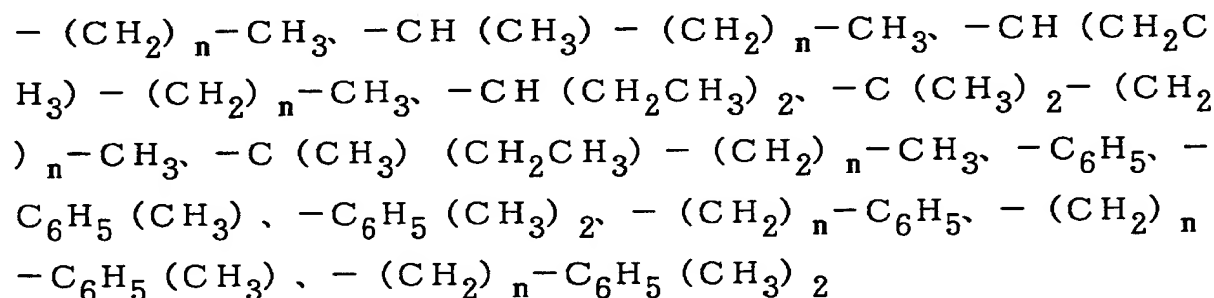


(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である)



(式中、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

一般式 1 において、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。

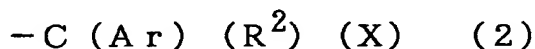


(n は 0 以上の整数で、各基の合計炭素数は 20 以下)

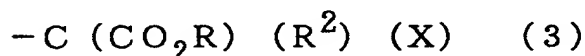
これらの内では、水素原子が好ましい。

【0017】

重合体 (I) の原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基は、一般式 2 で表される基、あるいは、一般式 3 で表わされる基であることが好ましい。



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基、Xは塩素、臭素、ヨウ素である)



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基、Rは炭素数1~20の有機基、Xは塩素、臭素、ヨウ素である)

一般式2において R^2 は水素原子あるいはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【0018】

Arは置換基を有していてもよいアリール基であり、特に限定はされないが、以下のような基が例示される。

C_6H_5- 、o, m, p- $(CH_3)C_6H_4-$ 、2, 6- $(CH_3)_2C_6H_3-$ 、2, 4- $(CH_3)_2C_6H_3-$ 、2, 4, 6- $(CH_3)_3C_6H_2-$ 、o, m, p- ClC_6H_4- 、2, 6- $Cl_2C_6H_3-$ 、2, 4- $Cl_2C_6H_3-$ 、2, 4, 6- $Cl_3C_6H_2-$ 、o, m, p-(tert- C_4H_9) C_6H_4- 、o, m, p-(C_6H_5O) C_6H_4- 、Np-(Npはナフチル基)

(Xは塩素、臭素、ヨウ素であり、好ましくは塩素、臭素である。)

<重合体(I)の主鎖>

本発明の重合体(I)の主鎖は特に限定されない。ポリエステル系重合体、ポリエーテル系重合体、ビニル系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリシロキサン系重合体、ポリオレフィン系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアリレート系重合体、ジアルルフタレート系重合体、ポリアミド系重合体、ポリイミド系重合体等が挙げられ、好ましくは、ポリエステル系重合体、ポリエーテル系重合体、ビニル系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリシロキサン系重合体、ポリオレフィン系重合体、炭化水素系重合体である。

【0019】

重合体(I)の主鎖がビニル系重合体の場合、その主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に制約はなく、各種のものをを用いることができる。例示するな

らば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチル

マレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

【0020】

重合体（I）の分子量分布、すなわち重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）については特に制限はない。しかし、生成するマルチブロック共重合体の物性を制御するためには、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。このような分子量分布の狭い重合体（I）を製造するためには、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、リビングラジカル重合等のリビング重合を用いることが好ましい。

<重合体（I）の重合法>

重合体 (I) を製造する重合法は、特に限定されない。アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合、配位重合、グループトランスファー重合、縮合重合、開環重合等様々な重合により合成される。中でも、分子量及び分子量分布が制御され、末端基の導入が容易である方が好ましいので、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、リビングラジカル重合等のリビング重合が好ましく、さらに、原子移動ラジカル重合が好ましい。原子移動ラジカル重合に関しては、後に詳細に説明する。

＜末端アルケニル基導入＞

アルケニル基、好ましくは一般式 1 で表わされる基を、重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができる。以下の [A] ～ [C] において、主に原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体に関して、具体的に例示して説明するが、これらに限定されるものではない。その他の重合体に関しては、一般的に知られた方法を用いて合成することができ、また、以下に述べる方法の中の水酸基を変換する方法等を利用することもできる。

[A] ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

[B] ハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法。

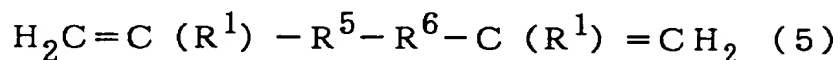
[C] 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

【0021】

上記合成法 [A] の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる [A-a] ～ [A-b] の方法などを挙げることができる。

【0022】

[A-a] リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式 5 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

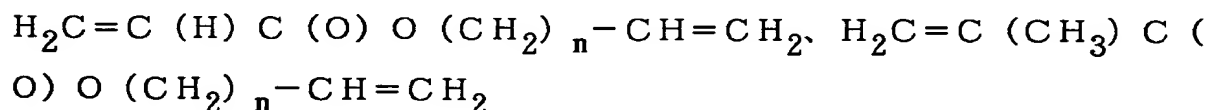


(式中、 R^1 は上記と同じで、互いに同一であっても異なってもよい。 R^8 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $o-$ 、 $m-$ もしくは p -フェニレン基を示す。 R^9 は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。 R^5 がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^5 がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

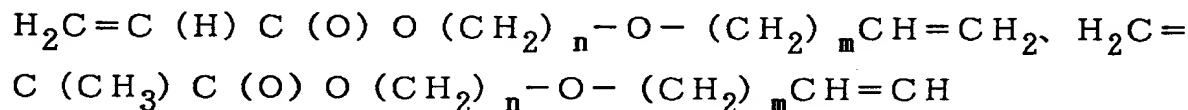
上記一般式5における R^6 としては、特に限定されないが、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基； $o-$ 、 $m-$ 、 p -フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ や $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が挙げられる。

【0023】

上記一般式5の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記の方が好ましい。



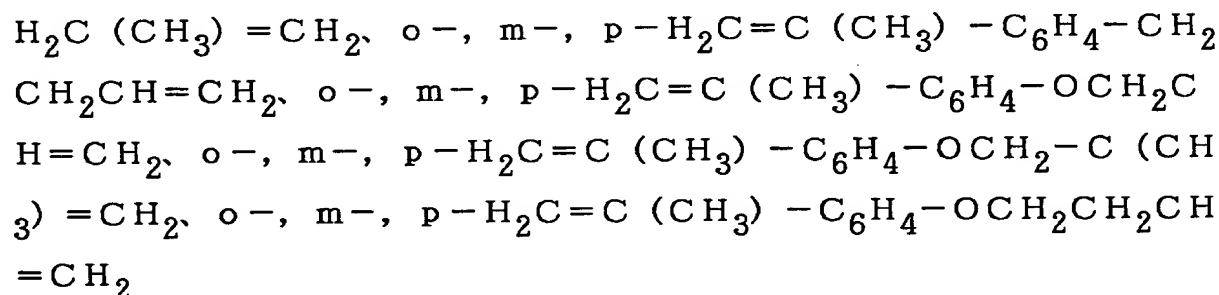
上記の各式において、 n は0~20の整数を示す。



2

上記の各式において、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数を示す。

$o-$ 、 $m-$ 、 p -ジビニルベンゼン、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 p - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}$



上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を示す。

【0024】

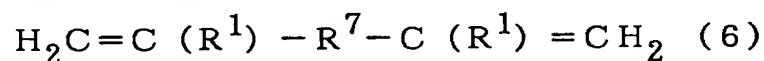
なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0025】

【A-b】リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0026】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式6に示される化合物等が挙げられる。



式中、 R^1 は上記と同じで、互いに同一でも異なってもよい。 R^6 は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。

【0027】

上記一般式6に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンが好ましい。

【0028】

上記合成法【A】の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から【A-b】の

方法が好ましい。

【0029】

上記合成法[B]におけるハロゲンを末端に有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる[B-a]～[B-d]の方法などを挙げることができる。

【0030】

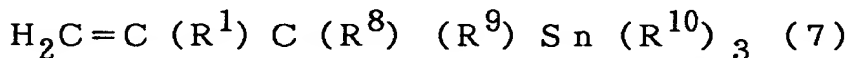
[B-a] ハロゲンを末端に有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

【0031】

このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に原子移動ラジカル重合の生長末端のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

【0032】

アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式7で示される化合物が好ましい。



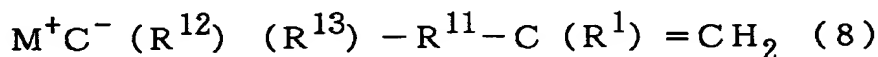
(式中、 R^1 は上述したものと同様である。 R^{81} および R^{92} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なってもよい。 R^{10} は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。)

【0033】

上記一般式7の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

【0034】

〔B-b〕ハロゲンを末端に有するビニル系重合体に、下記一般式 8 等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^1 は上述したものと同様である。 R^{11} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{12} および R^{13} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{12} および R^{13} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられる。置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{12} および R^{13} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを示す。)

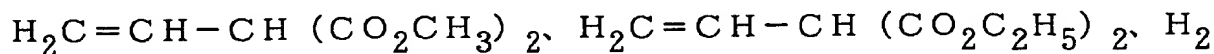
アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

【0035】

上記一般式 8 のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

【0036】

一般式 8 のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。



$C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$, $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$,
o-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2C_2H_5)_2$, *o*-, *m*-,
p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2CH_3)_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$, $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$, $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)_2$, $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)_2$, $H_2C=CH-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$, $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)(CO_2C_2H_5)$, $H_2C=CH-CH(CN)_2$, $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)_2$, $H_2C=CH-(CH_2)_nNO_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NO_2$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_2NO_2$, $H_2C=CH-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$, $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$, *o*-, *m*-, *p*- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$

上記式中、nは1~10の整数を示す。

【0037】

上記化合物からプロトンを引き抜き一般式8のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のような化合物が例示できる。

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カ

リウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当量である。

【0038】

上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0039】

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系

溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

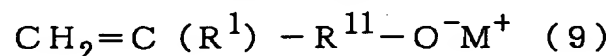
上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式8で表されるカルバニオンが調製され、ハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。〔B-c〕ハロゲンを末端に有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0041】

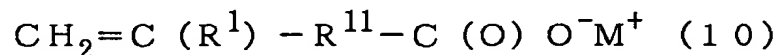
金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0042】

〔B-d〕ハロゲンを末端に有するビニル系重合体に、下記一般式9等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式10等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^1 、 R^{11} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^1 、 R^{11} および M^+ は上述したものと同様である。)

一般式 9 および 10 で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のよう化合物：

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n は、2~20の整数を示す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等のアルコール性水酸基含有化合物；

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物；

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、2~20の整数を示す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (m 及び n は、同一又は異なって、0~19の整数を示す。)、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、0~13の整数を示す。))等のカルボキシル基含有化合物；

等が挙げられる。

【0043】

上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式 9 あるいは 10 のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式 8 のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

【0044】

上記合成法[B]の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られたハロゲン末端を有するビニル系重合体のハロゲンを[B-d]の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。[B-d]の方法の中では一般式10等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

【0045】

有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が原子移動ラジカル重合の開始剤基の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0046】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、後に原子移動ラジカル重合の説明の項で詳細に述べる。

【0047】

上記合成法[C]の水酸基を末端に有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる[C-a]～[C-d]の方法などを挙げることができる。

【0048】

なお、上記の水酸基を末端に有するビニル系重合体は、後述する[D-a]～[D-f]の方法により得ることができる。

【0049】

[C-a] 水酸基を末端に有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウ

ム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0050】

〔C-b〕水酸基を末端に有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

【0051】

〔C-c〕ピリジン等の塩基存在下、水酸基を末端に有するビニル系重合体を（メタ）アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0052】

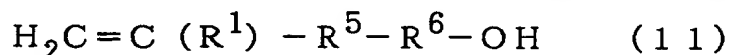
〔C-d〕酸触媒の存在下、水酸基を末端に有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

【0053】

〔C〕の方法で用いる水酸基を末端に有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す〔D-a〕～〔D-f〕のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0054】

〔D-a〕リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式 11 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第 2 のモノマーとして反応させる方法。



（式中、 R^1 、 R^5 および R^6 は上述したものと同様である。）

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして反応させるのが好ましい。

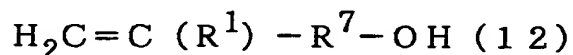
【0055】

〔D-b〕リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして、一

分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0056】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式 12 に示される化合物等が挙げられる。

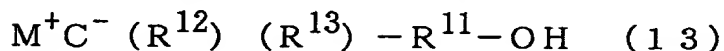


(式中、 R^1 および R^7 は上述したものと同様である。)

上記一般式 12 に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

[D-c] 特開平 4-132706 号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる炭素-ハロゲン結合を末端に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

[D-d] 原子移動ラジカル重合により得られる炭素-ハロゲン結合を末端に有するビニル系重合体に、一般式 13 に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

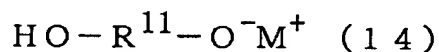


(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は上述したものと同様である。)

[D-e] 原子移動ラジカル重合により得られる炭素-ハロゲン結合を末端に有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0057】

[D-f] ハロゲンを末端に有するビニル系重合体に、下記一般式 14 等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式 15 等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^1 、 R^{11} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^1 、 R^{11} および M^+ は上述したものと同様である。)

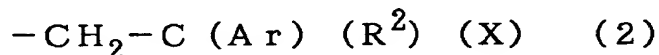
本発明では[D-a] ~ [D-b]のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から[D-b]の方法がさらに好ましい。

【0058】

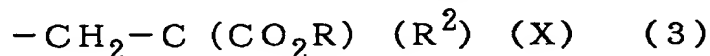
また[D-c] ~ [D-f]のような一般式(2)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から[D-f]の方法がさらに好ましい。

<原子移動ラジカル重合の開始剤基の導入>

原子移動ラジカル重合の開始剤基とは、後に原子移動ラジカル重合の説明の中で詳細に述べられる開始剤の構造を有するものであり、好ましくは一般式2あるいは3で表わされる基や、ベンジルハライド基、スルホニルハライド基等である。



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基、Xは塩素、臭素、ヨウ素である)



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基、 R^2 は水素原子あるいはメチル基、Rは炭素数1~20の有機基、Xは塩素、臭素、ヨウ素である)

原子移動ラジカル重合により重合体(I)を製造した場合には、その末端は、原子移動ラジカル重合の開始剤基となっている。一般式2あるいは3で表わされる基は、好ましくは、原子移動ラジカル重合によりスチレン系モノマーやアクリル系モノマーを重合した時に、生長末端として得られる。上述したように、アルケニル基を導入するために、この開始剤基を変換してしまう場合には、2官能開始剤を用いるなどの方法で、両末端に生長末端を有する重合体を製造し、そのうちの片末端をアルケニル基に変換する方法が挙げられる。

それ以外の方法としては、原子移動ラジカル重合の開始剤基とアルケニル基を有する化合物、あるいは原子移動ラジカル重合の開始剤基とヒドロシリル基を有する化合物を、ヒドロシリル基やアルケニル基を有する様々な重合体にヒドロシリル化反応により導入する方法が挙げられる (Polymer, 39 (21), 5163 (1998) 等参照)。

【0059】

上述した重合体 (I) を製造する方法として、限定はされないが、好ましい方法は、官能基を有する開始剤を用いて原子移動ラジカル重合を行い、その官能基がアルケニル基の場合にはそのままよく、アルケニル以外の場合には、アルケニル基に変換する方法である。例としては、Polymer. J. 30, 138 (1998) の方法が挙げられる。

<<マルチブロック共重合体の製造方法>>

以下に、一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体 (I) を原子移動ラジカル重合系に添加してマルチブロック共重合体を製造する方法について説明する。

<原子移動ラジカル重合とは>

リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$) 重合

体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることが可能となる。

【0060】

「リビングラジカル重合法」は、その特性上、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入可能であることから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい。

【0061】

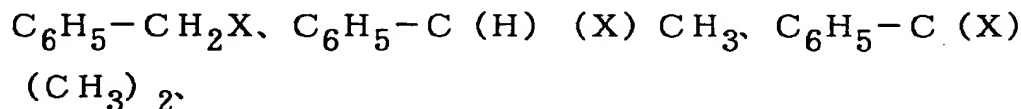
「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」（例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、1721頁などを参照）は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。本発明においては、この原子移動ラジカル重合が用いられる。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。そして、原子移動ラジカル重合という名称が示す通り、重合体の成長末端には通常は開始剤由来のハロゲン基が存在する。

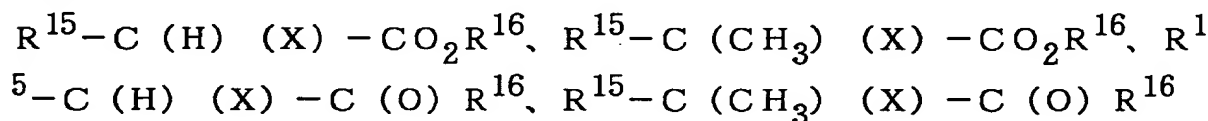
<原子移動ラジカル重合の開始剤>

原子移動ラジカル重合法において用いられる有機ハロゲン化物、またはハロゲ

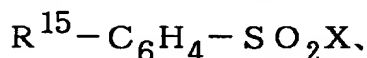
ン化スルホニル化合物を具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^{15} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、 R^{16} は炭素数1～20の一価の有機基を表す。)



(上記の各式において、 R^{15} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0062】

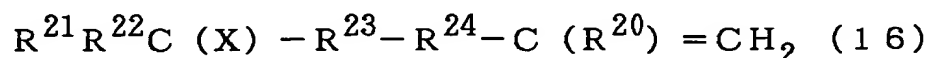
本発明においては、一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体(I)を原子移動ラジカル重合系に添加する。重合体(I)の開始剤基が原子移動ラジカル重合を開始することができるので、それ以外に開始剤を用いても用いなくても構わない。

【0063】

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体を得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。この方法は、重合体(I)の合成に利用することができる。また、本発明においてこれらの官能基を持つ開始剤を用いて原子移動ラジカル重合を行うと、様々な官能基を末端を持つマルチブロック共重合体を得られる。

【0064】

アルケニル基を有する開始剤を用いると、一般式 1 の基を末端に有する重合体 (I) が容易に得られる。アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式 16 に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{20} は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基、 R^{21} 、 R^{22} は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{23} は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{24} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

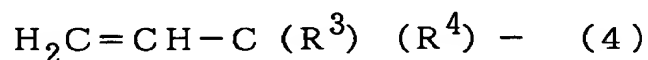
これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0065】

置換基 R^{21} 、 R^{22} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{21} と R^{22} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、 $-R^{21}-R^{22}-$ は例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、等が例示される。

【 0 0 6 6 】

アルケニル基としては、上述したように原子移動ラジカル重合の生長末端が付加するが重合はしにくい末端が好ましく、一般式4：



(式中、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

で示される基が好ましい。

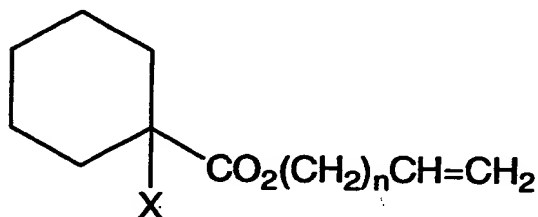
【0067】

一般式 16 で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,
 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,

【0068】

【化1】

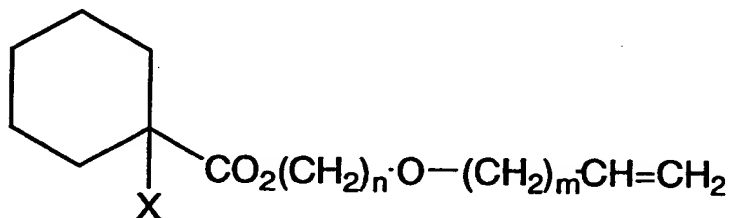


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数。
 好ましくはnは1~20の整数。)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$,
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$,

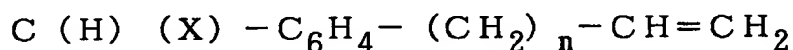
【0069】

【化2】

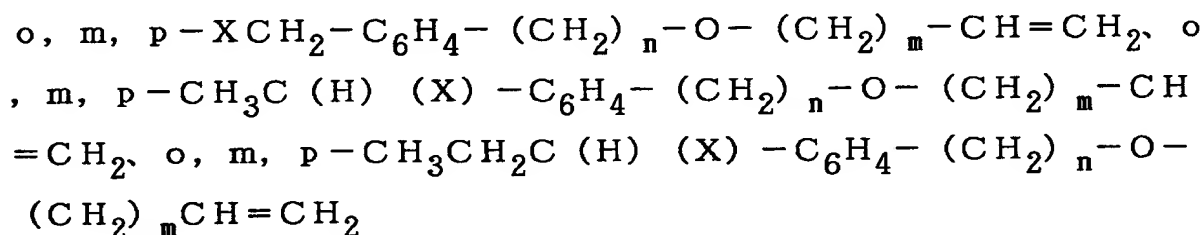


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、
 mは0~20の整数。好ましくはmは1~20の整数。)

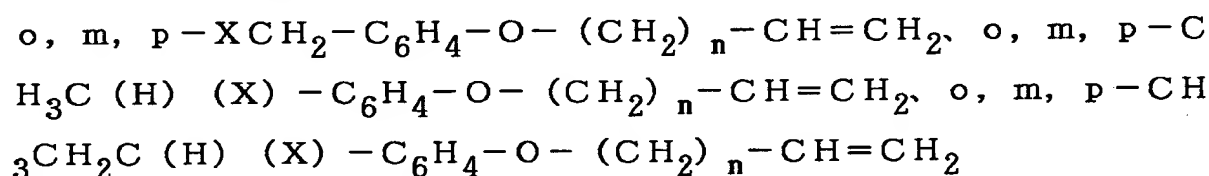
o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$, o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$, o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$,



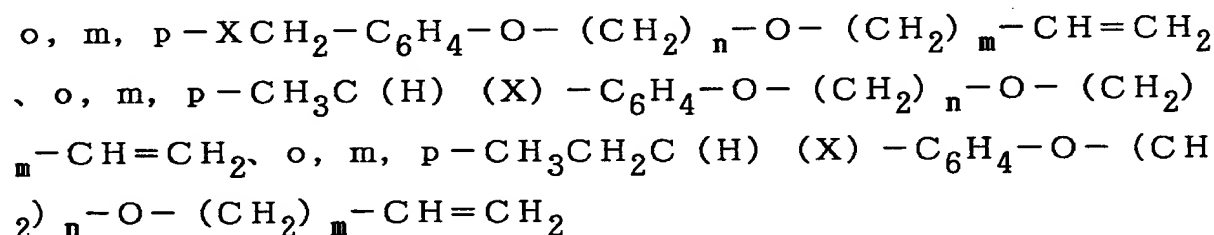
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数。
好ましくはnは1~20の整数。)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、
mは0~20の整数。好ましくはmは1~20の整数。)

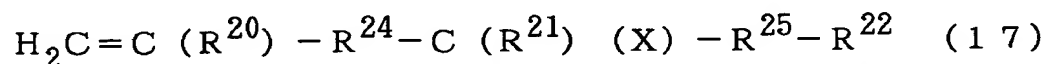


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数。
好ましくはnは1~20の整数。)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、
mは0~20の整数。好ましくはmは1~20の整数。)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式17で示される
化合物が挙げられる。



(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、Xは上記に同じ、 R^{25} は、直接結合、 $-\text{CO}$
) $\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェ
ニレン基を表す)

R^{24} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル
結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合し
ている炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合

は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{25} として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{24} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{25} としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0070】

一般式 17 の化合物を具体的に例示するならば、

$CH_2=CHCH_2X$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2X$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(H)(X)CH_3$ 、 $CH_2=CHC(X)(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_2H_5$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_6H_5$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_8C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 7~20 のアラルキル基)等を挙げることができる。これらの内では、コスト及び入手の容易さ等から塩化アリル及び臭化アリルが好ましい。

【0071】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、
 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X$ 、

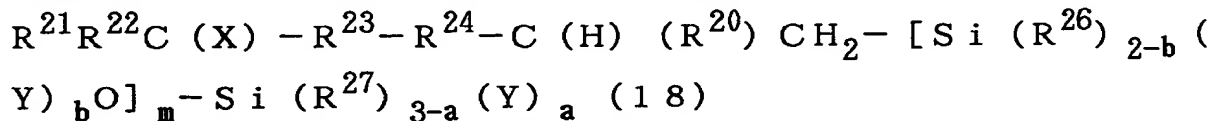
(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は 0~20 の整数。好ましくは n は 1~20 の整数。)等である。

【0072】

アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件には注意が必要である。

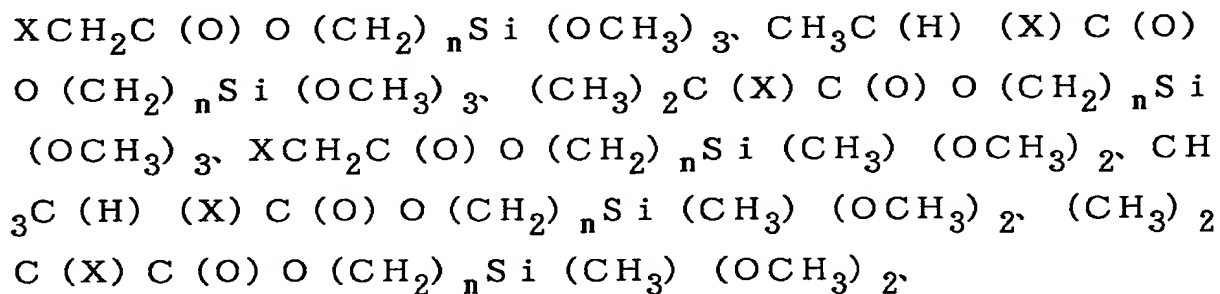
【0073】

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式18に示す構造を有するものが例示される。

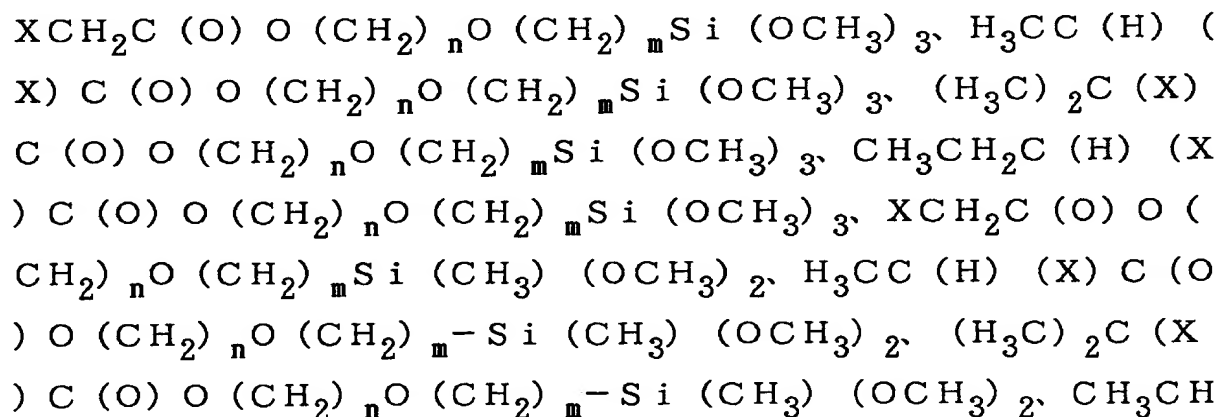


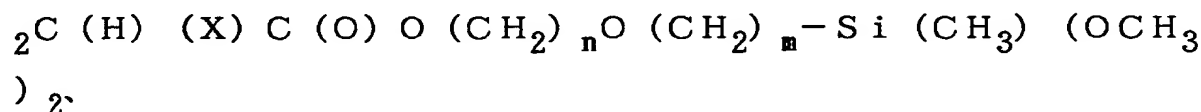
(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 X は上記に同じ。 R^{26} 、 R^{27} いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{26} または R^{27} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式18の化合物を具体的に例示するならば、

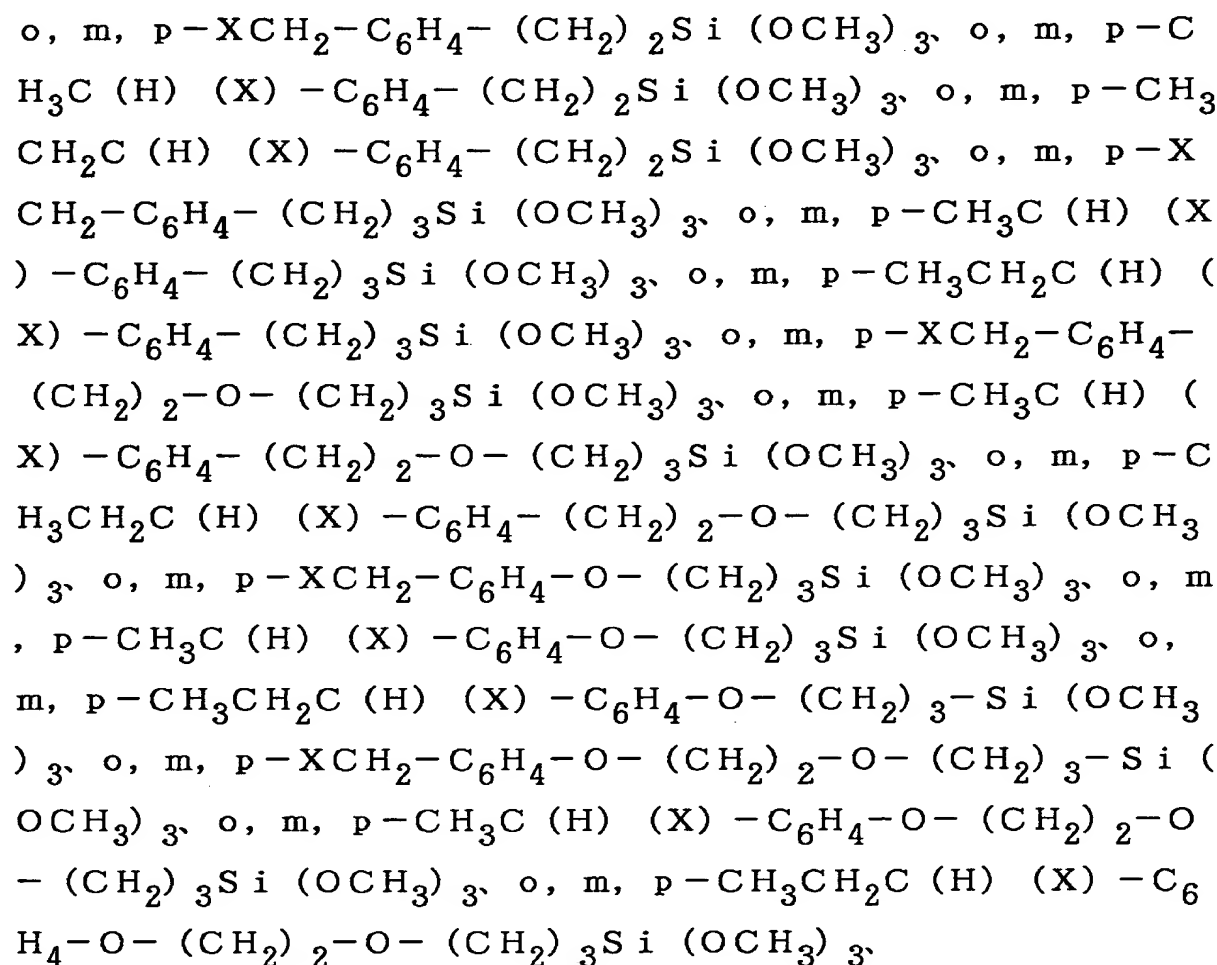


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0~20の整数、)





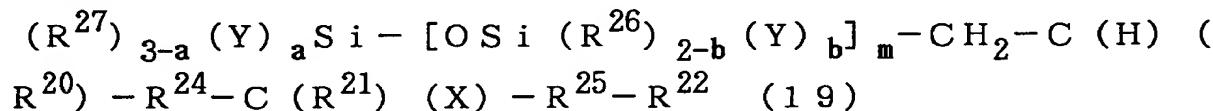
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式19で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

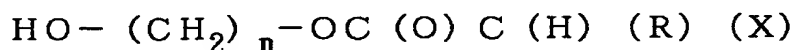
このような化合物を具体的に例示するならば、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基)等が挙げられる。

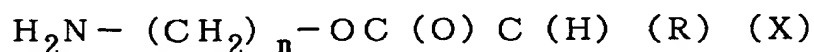
【0074】

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、nは1~20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



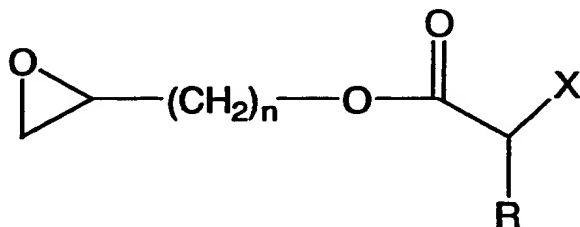
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、nは1~20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物とし

ては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

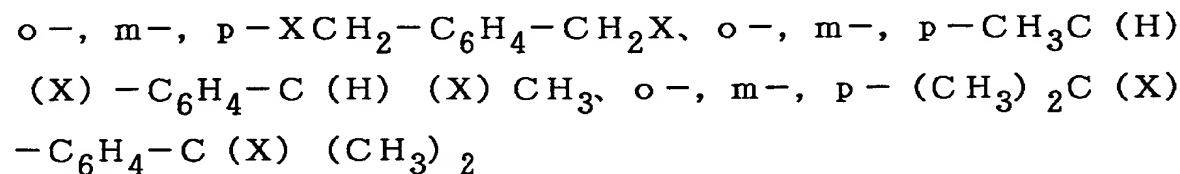
【0075】

【化3】

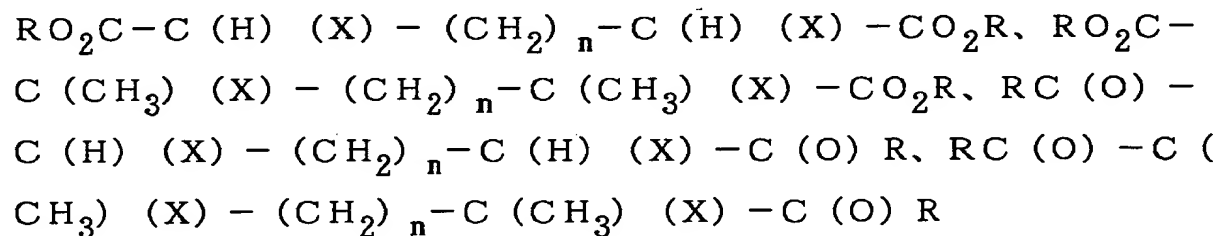


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

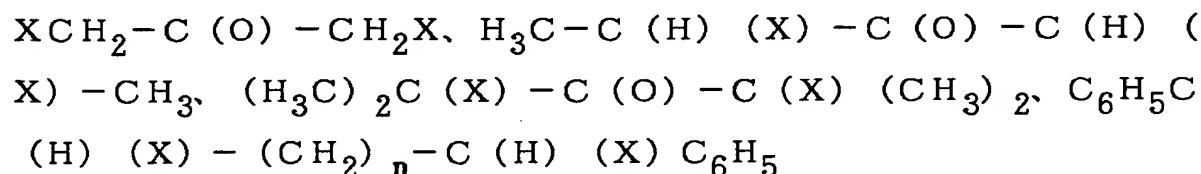
原子移動ラジカル重合法において、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いると、生長末端を2つ有する重合体を得られる。それらの具体例としては、



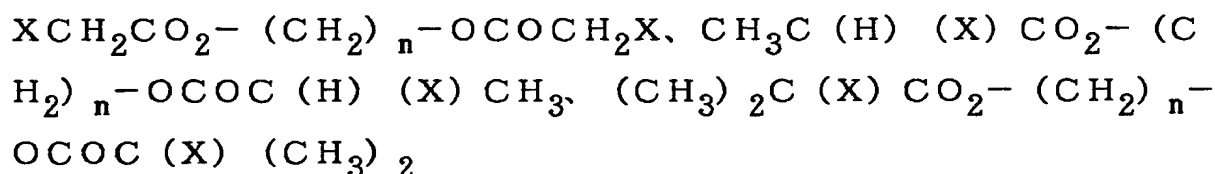
(ただし、上記式中、C₆H₄はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)



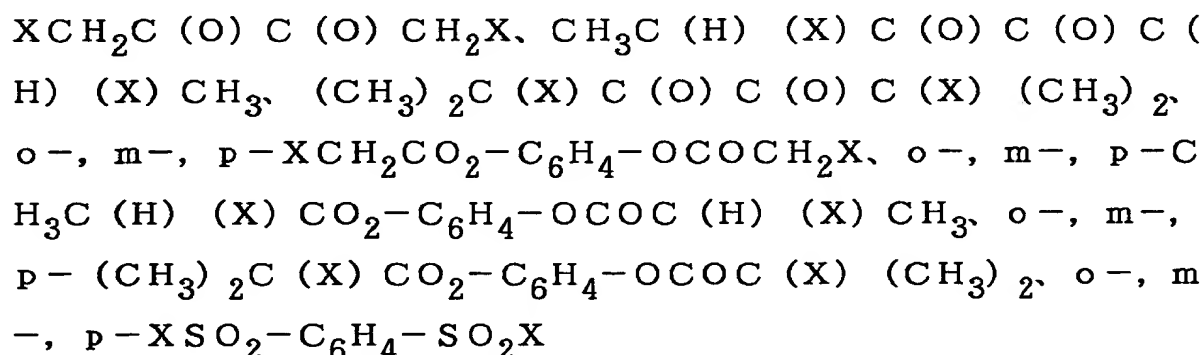
(上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)



(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)



(上記式中、nは1~20の整数を表す)



(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

<モノマー>

本発明の制御ラジカル重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に述べたものを用いることができる。

<触媒>

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる 重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェ

ニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

<溶媒、温度>

上記原子移動ラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

<重合体(I) 添加>

重合体(I)の原子移動ラジカル重合系への添加時期は特に限定されないが、目的に合ったマルチブロック共重合体を製造するために適正化が必要である。例えば、既に述べたように重合初期から開始剤として添加する方法、重合中に添加する方法、重合が終了した時点で添加し、その時あるいはその後に再びラジカル重合性のモノマーを添加する方法などが挙げられる。重合終了時点とは、好ましくは90%以上のモノマーが重合した時点であり、更に好ましくは99%以上の時点である。この重合終了後、重合体(I)を添加すると、それだけではマルチブロックになりにくいので、再びラジカル重合性のモノマーを添加する必要がある。この添加の時期は、あまり遅すぎると、重合体(I)の生長末端が直接別の重合体(I)のアルケニル基末端に付加してしまう可能性もあるので、注意が必要である。

【0076】

重合体 (I) を添加する量は、特に限定されないが、原子移動ラジカル重合の生長末端の数と、それが付加する重合体 (I) の原子移動ラジカル重合の開始剤基の数が一致することが好ましい。重合体 (I) を最初から原子移動ラジカル重合の開始剤として用いる場合は、既に述べたように付加されるアルケニル末端と生長末端の数が原理的に一致するが、他の開始剤を用いた場合には、その分だけ成長末端の方が上回ることになる。よって、目的とするマルチブロック共重合体に応じてその比を調整することが好ましい。

【0077】

重合体 (I) の添加は、そのまま添加しても構わないし、原子移動ラジカル重合に悪影響を与えない溶媒に溶解して添加しても構わない。

<<生成物>>

本発明のマルチブロック重合体は、様々な重合体ブロックの組み合わせが可能であるので、オイル、エラストマー、プラスチック等の様々な物性の発現が可能である。

【0078】

中でも、限定はされないが、重合体 (I) のガラス転移点が 25℃ 以上であり、重合体 (I) が添加される原子移動ラジカル重合により新たに重合される重合体鎖のガラス転移点が 25℃ 以下であるか、あるいは、重合体 (I) のガラス転移点が 25℃ 以下であり、重合体 (I) が添加される原子移動ラジカル重合により新たに重合される重合体鎖のガラス転移点が 25℃ 以上であるマルチブロック共重合体が好ましい。このようなマルチブロック共重合体は、次に説明する熱可塑エラストマーや耐衝撃性改良材として好ましい。

<<用途>>

<熱可塑エラストマー>

本発明の製法により得られるマルチブロック共重合体は、既存のスチレン系エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途（必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい）、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動

車の内装・外装部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

<耐衝撃性改良材>

また、本発明の製法により得られるマルチブロック共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるとこれらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与できる耐衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤などとして使用できる。また、イソブチレン系重合体ブロックを含む場合には、イソブチレン系重合体に基づくガスバリア性向上も期待できる。

【0079】

本発明のマルチブロック共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系単量体70～100重量%とこれらのビニル系単量体と共重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および（または）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体など0～30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

【0080】

本発明のマルチブロック共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、

幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などが用いられる。

【0081】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリル系グラフト共重合体、アクリル-シリコン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0082】

【発明の効果】

本発明によれば、原子移動ラジカル重合による重合系に、一方の末端にアルケニル基を有し、もう一方の末端に原子移動ラジカル重合の開始剤となる基を有する重合体を添加することにより、容易に様々な重合体が結合したマルチブロック共重合体を得られる。また、添加される重合体を制御ラジカル重合により製造することにより、結合する重合体ブロックの分子量がよく制御されたマルチブロック共重合体を得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、容易に製造する方法により製造される様々な重合体とビニル系重合体とのマルチブロック共重合体を提供することを課題とする。

【解決手段】

一つの末端にアルケニル基を有し、もう一つの末端に原子移動ラジカル重合の開始剤基となる基を有する重合体（I）を原子移動ラジカル重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体。

特平 10-306233

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社

